

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-163433
 (43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.Cl.

H01L 41/187
 C04B 35/49
 H01L 41/107
 H01L 41/22

(21)Application number : 09-326218
 (22)Date of filing : 27.11.1997

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD
 (72)Inventor : WATANABE JUNICHI
 FUKUSHIMA HIDEKO
 KIKUCHI HIROMI
 SADAMURA SHIGERU

(54) LAMINATING PIEZOELECTRIC CERAMICS VIBRATOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the piezoelectric characteristics and to improve conversion efficiency as a piezoelectric transducer, by allowing a piezoelectric cermaics of a laminating piezoelectric ceramics vibrator, wherein a plurality of green sheets are laminated and sintered as a body to contain Ag by a specific range for a specific sintering temperature of below.

SOLUTION: For a laminating piezoelectric ceramics vibrator, a plurality of green sheets of PbTiO₃-PbZrO₃ based piezoelectric ceramics composition, wherein a conductor layer is formed on its surface are laminated and sintered as a body. Related to the piezoelectric ceramics of such laminating piezoelectric ceramics vibrator as this, a formula (Pb_{1-y}My)(Zr_zTi_{1-z}O₃) (where M is one kind from among a group comprising Sr, Ba, and Ca, while 0.01=y<0.10, 0.51=z<0.56) comprises Fe by such amount as 0.05-1.0 wt.% when converted into Fe₂O₃ and Ag by 10 ppm or more (less than 50 ppm).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 11 - 163433

(43) 公開日 平成11年(1999)6月18日

(51) Int. Cl.⁹ 識別記号

H 0 1 L 41/187

C 0 4 B 35/49

H 0 1 L 41/107

41/22

F I

H 0 1 L 41/18 1 0 1 D

C 0 4 B 35/49 B

H 0 1 L 41/08 A

41/22 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-326218

(22) 出願日 平成9年(1997)11月27日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 渡辺 純一

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式

会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 福島 英子

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式

会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 菊池 広美

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式

会社磁性材料研究所内

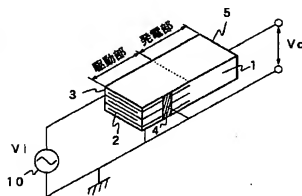
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型圧電セラミックス振動子および製造方法

(57) 【要約】

【目的】 焼結温度が1100℃前後以下であり、圧電特性が優れ、かつ耐湿性に優れた圧電セラミックス振動子とその製造方法を提供する。

【構成】 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 系圧電セラミックス組成物からなる積層型圧電セラミックス振動子において、該積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスに Ag が10ppm以上50ppm未満含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に導体層を形成したPbTiO₃-PbZrO₃系圧電セラミックス組成物からなる複数のグリーンシートを積層し一体化した積層型圧電セラミックス振動子において、該積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスにAgが10ppm以上50ppm未満含有することを特徴とする積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項2】 PbTiO₃-PbZrO₃系圧電セラミックス組成物が、一般式(Pb_{x-y}M_y)(Zr_zTi_{1-z})O₃(ただしMは、Sr、Ba、Caの群からなる少なくとも1種、かつ1.005≤x≤1.030、0.01≤y≤0.10、0.95≤(x-y)≤0.980、0.51≤z≤0.56)で表される主成分組成に、FeをFe₂O₃に換算して0.05~1.0重量%含有してなることを特徴とする請求項1に記載の積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項3】 表面に導体層を形成したPbTiO₃-PbZrO₃系圧電セラミックス組成物からなる複数のグリーンシートを積層し一体化した積層型圧電セラミックス振動子において、前記積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスが、一般式(Pb_{x-y}M_y)(Zr_zTi_{1-z})O₃(ただしMは、Sr、Ba、Caの群からなる少なくとも1種、かつ0.01≤y≤0.10、0.51≤z≤0.56)に、FeをFe₂O₃に換算して0.05~1.0重量%含有するとともに、Agを10ppm以上50ppm未満含有することを特徴とする積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項4】 積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスに含有するAgが、AgもしくはAg合金ないしAg化合物として前記圧電セラミックスの結晶粒界に濃化し析出することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の積層型圧電セラミックス素子。

【請求項5】 積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスの空孔率が3%未満であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項6】 積層型圧電セラミックス振動子の導体層がAg合金ないしAg合金であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項7】 表面にAg合金ないしAg合金で導体層を形成した圧電セラミックス組成物からなる複数のグリーンシートを積層し一体化した積層型圧電セラミックス振動子において、焼結時の炉内酸素濃度より積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスに含有するAg量を制御することを特徴とする積層型圧電セラミックス

$$(V_0/V_i) = A \cdot k_{21} \cdot k_{22} \cdot Q_m \cdot L/T \quad (1) \text{式}$$

ここで、k₂₁: 横効果の電気機械結合係数、k₂₂: 縦効果の電気機械結合係数、Q_m: 機械的品質係数、L: 圧

振動子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は積層型圧電セラミックス振動子およびその製造方法に関するものであり、また冷陰極管点灯回路用、特に小型液晶ディスプレイのバックライト点灯用のインバータ回路部品である積層型圧電トランスに関するものである。

【0002】

- 10 【従来の技術】 一般に、液晶ディスプレイにあっては液晶自体は発光しないことから液晶表示体の背面や側面に冷陰極管等の放電管を配置するバックライト方式が主流となっている。この放電管を駆動するためには、使用する放電管の長さや直径にもよるが、通常、数百ボルト以上の交流の高電圧が要求される。この交流の高電圧を発生させる方法として圧電トランスを用いたインバータが特開平5-114492号公報に開示されている。

【0003】 圧電トランスは、巻線が不要なことから構造が非常に簡単となり、小型化、薄型化、低コスト化が可能である。この圧電トランスの構造と特徴は、例えば学敵社発行の専門誌「エレクトロセラミックス」1971年7月号の「圧電トランスの特性とその応用」に示されている。

【0004】 最も一般的な圧電トランスの構成と動作を図2を用いて以下に説明する。図2に示すものは1956年に米国のC. A. Rosenが発表したローゼン型圧電トランスの説明用模式図である。斜線を施した部分は特に電極部であることを示す。

- 30 【0005】 図2は単板状の圧電トランスであり、図中の1は例えばPbTiO₃-PbZrO₃の圧電セラミックスである。この圧電トランスの図中左半分の上下面には例えば銀焼き付けにより設けられた入力電圧3、4の対を形成し、右側端面にも同様の方法で出力電極5を形成する。そして圧電トランスの左半分の駆動部は厚み方向に、右半分の発電部は長さ方向にそれぞれ矢印に示すように分極処理を施す。

【0006】 上述の圧電トランスの入力電極3、4間に、圧電セラミックス1の長さ方向の共振周波数と略同じ周波数の交流電圧を印加するとこの圧電セラミックス1は長さ方向に強い機械振動を生じ、これにより右半分の発電部では圧電効果により電荷を生じ、出力電極5と入力電極の一方、例えば入力電極4との間に出力電圧V_oが生じる。

【0007】 上記の構成の圧電トランスで得られる昇圧比(V_o/V_i) (ここでV_iは、入力電圧)は、

$$(1) \text{式のように表される。}$$

50 電トランスの長さ、T: 圧電トランスの厚さ、A: 定数である。k₂₁、k₂₂、Q_mは圧電材料により決定される

材料定数であり、 L 、 T は素子の寸法形状により決定される。

【0008】前述のバックライト用に使用される圧電トランスは数100ボルト以上の高い交流高電圧が要求されるため、高い昇圧比が必要とされる。そのためには、

(1)式からわかるように圧電トランス形状の厚さ T を薄くするか、長さ L を大きくすることが有効であるが、実装、素子強度の面から、とりうる値には自ずと限界がある。

【0009】このような問題を解決する方法として薄手の圧電セラミックス1を積層し、駆動部側を並列接続するような積層型の圧電トランスが例えば特公昭52-45476号公報に開示されている。このような駆動部側が積層された積層型の圧電トランスの説明用模式図を図1に示す。なお、斜線を施した部分は特に電極部であることを示す。ここで駆動部は、圧電セラミックス1と内部電極2が交互に積層され、並列に接続された構造となっている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前述の薄手の圧電セラミックス1と内部電極2とを交互に積層した積層型圧電トランスは、一般的には積層セラミックコンデンサと同様の製造方法により製造される。すなわち、圧電セラミックス組成物のグリーンシートとの表面に内部電極2となる貴金属ペーストを、例えばスクリーンで印刷した後、その何枚かを積層、圧着して一体化して、その後焼結される。

【0011】このような積層型圧電トランスの内部電極2に使用される貴金属は、積層型圧電トランスの焼結温度で酸化されず、かつ溶解しないことが必要である。したがって積層セラミックコンデンサと同様に、 $Ag \cdot Pd$ 合金を内部電極材料として用いる。この $Ag \cdot Pd$ 合金は、 Pd の融点が $1554^\circ C$ と高いので、 Pd の比率が高い程高温での焼結に耐える一方、 Pd は焼結途中で体積変化し易いので、 Pd の比率が高すぎると焼結途中でセラミック素子との剥離を発生し易いという不具合があった。

【0012】一方、 Pd の比率を抑えると融点が下がるので焼結温度も下げなくてはならない。一般に積層セラミックコンデンサでは、内部電極材料として $Ag \cdot Pd = 70 \cdot 30$ の合金を使用するが、該 $Ag \cdot Pd$ 合金を積層型圧電トランスの内部電極材料とするには、 $1100^\circ C$ 前後の温度で焼結を行わなければならない。しかしながら、従来の圧電セラミックス組成物は焼結温度が $1250^\circ C$ 前後であり、従来よりも $150^\circ C$ 前後も低温で焼結可能な圧電セラミックス組成物はなく、早急なる発明が強く求められていた。

【0013】本発明者等は鋭意研究するなかで、圧電セラミックス組成物に焼結助剤として Ag を添加し焼結することで、機械効果の電気機械結合係数や縦効果の電気機

械結合係数、機械的品質係数が大きく、かつ焼結温度が $1100^\circ C$ 前後以下である圧電セラミックス組成物を得ることを見出した。 Ag の添加量は、焼結後の圧電セラミックスに $50 \sim 1000 \text{ ppm}$ 含有するものが好ましいとしている。

【0014】しかしながら、該圧電セラミックス組成物を実際に圧電トランスに適用した場合、入力電極間に電圧を印加し駆動すると、圧電セラミックスに含有する Ag を介してマイグレーションが発生し、圧電トランスの絶縁性の劣化や短絡を招き、特に高温高湿度環境での駆動(耐湿性)に問題があった。

【0015】本発明は上述の問題点を解決するためになされたもので、焼結温度が $1100^\circ C$ 前後以下であり、圧電特性が優れた圧電トランスとして変換効率が高く、かつ耐湿性に優れた圧電セラミックス振動子とその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため鋭意研究の結果、発明者らは著しく構成を改善した圧電セラミックス振動子およびその製造方法に想到したものである。すなわち第1の発明は、表面に導体層を形成した $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系圧電セラミックス組成物からなる複数のグリーンシートを積層し一体焼結した積層型圧電セラミックス振動子において、該積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスに Ag が 10 ppm 以上 50 ppm 未満含有する積層型圧電セラミックス振動子である。

【0017】第2の発明は、第1の発明において $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系圧電セラミックス組成物が、一般式 $(Pb_{x-y}M_y)(Zr_zTi_{1-z})O_3$ (ただし M は、 Sr 、 Ba 、 Ca の群からなる少なくとも1種、かつ $1.005 \leq x \leq 1.030$ 、 $0.010 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.955 \leq (x-y) \leq 0.980$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$)で表される主成分組成に、 Fe を $Fe_{0.2}O_3$ に換算して $0.05 \sim 1.0$ 重量%含有してなる積層型圧電セラミックス振動子である。

【0018】第3の発明は、表面に導体層を形成した $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系圧電セラミックス組成物からなる複数のグリーンシートを積層し一体焼結した積層型圧電セラミックス振動子において、前記積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスが、一般式 $(Pb_{x-y}M_y)(Zr_zTi_{1-z})O_3$ (ただし M は、 Sr 、 Ba 、 Ca の群からなる少なくとも1種、かつ $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$)に Fe を $Fe_{0.2}O_3$ に換算して $0.05 \sim 1.0$ 重量%含有するとともに、 Ag が 10 ppm 以上 50 ppm 未満含有してなる積層型圧電セラミックス振動子である。

【0019】第4の発明は第1の発明ないし第3の発明において、積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスに含有する Ag が、 Ag もしくは Ag 合金ないし

A_g化合物として前記圧電セラミックスの結晶粒界に濃化し析出する積層型圧電セラミックス振動子である。

【0020】第5の発明は第1の発明から第4の発明において、積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスの空孔率が3%未満である積層型圧電セラミックス振動子である。

【0021】第6の発明は第1の発明ないし第5の発明において、積層型圧電セラミックス振動子の導体層がA_gないしA_g合金である積層型圧電セラミックス振動子である。

【0022】第7の発明は、表面にA_gないしA_g合金で導体層を形成したPbTiO₃-PbZrO₃系圧電セラミックス組成物からなる複数のグリーンシートを積層し一体焼結した積層型圧電セラミックス振動子の製造方法において、焼結時の炉内酸素濃度により積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスに含有するA_g量を制御する積層型圧電セラミックス振動子の製造方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】積層型圧電セラミックス振動子の耐湿性を改善するには、圧電セラミックス中に含有する導電性物質であるA_gを低減しなければならない。本願発明者等は種々実験を行うなかで、焼結剤となるA_gを添加しない圧電セラミックス組成物を用い積層型圧電トランスを作製したところ、その圧電セラミックスには100ppmを超えるA_gが含有していた。さらに検討を進めながら該圧電セラミックス中のA_gは、A_gないしA_g・Pd合金からなる内部電極から該圧電セラミックスに拡散していることが判明した。したがって積層型圧電セラミックス振動子の耐湿性を改善するためには、内部電極からのA_gの拡散を低減することが重要である。

【0024】しかしながら圧電セラミックス中へのA_gの拡散を低減すると、該圧電セラミックスの焼結が不十分となり圧電トランスとして必要な機械的強度、圧電特性が得られない。本発明者等は研究において種々試行した結果、圧電セラミックス中に拡散するA_gを低減しても十分な焼結性を得るには、圧電セラミックス中のPbが焼結時に飛散・消失するのを抑止、もしくは補填すればよいと知見した。

【0025】Pbは融点が低く焼結時に飛散し消失する。このため化学量論的にPbが不足し十分な焼結性を得られず、圧電セラミックスの焼結密度が低下し、空孔率が増加するため十分な機械的強度や圧電特性が得られない。これを防止するには、セッター等の焼結治具により密閉状態としPbが飛散し難い雰囲気中で焼結を行うことでも、ある程度の抑止は出来るが、好ましくは圧電セラミックス組成物の組成中、(Pb_{x-1}Mo_y) (Zr_{x-1}Ti_{y-1})O₃の(x-y)を0.955≦(x-y)≦0.980、xを1.005≦x≦1.030、yを

0.01≦y≦0.10とし、Pbを過剰に添加することによって、Pbの消失分を補填しPbが化学量論的に不足することなく、圧電セラミックスの密度低下、空孔率の増加を防止できる。

【0026】また上記組成物中のPb原子の1~10原子%をSr、BaおよびCaの少なくとも1種で置換すること、とりわけSrで置換することによって横効果の電気機械結合係数や縦効果の電気機械結合係数および機械的品質係数をさらに高くでき優れた昇圧比、変換効率を得る。また、キュリー温度T_cを下げるができることとともに、分極を容易にすることができる。なお、置換量が10原子%を超えるときキュリー温度の低下が過剰となり積層型圧電トランスとして温度安定性が不足する。

【0027】圧電セラミックス中のA_gの含有量は耐湿性において、極力少なくすることが望ましいが、A_gの含有量が10ppm未満であると、圧電セラミックスと内部電極との濡れ性が不足しデラミネーションが発生するため、A_gの含有量は10ppm以上が好ましい。50ppm以上であると積層型セラミックス振動子の耐湿性が劣化し、絶縁性の劣化や短絡を招くので50ppm未満が好ましい。

【0028】また種々検討を行う中で、内部電極から圧電セラミックス中へ拡散するA_gの拡散量は、焼結時の炉内酸素濃度とほぼ線形の正の相関があることが判明した。従って圧電セラミックス中のA_gの含有量を10ppm以上50ppm未満とするには焼結時の炉内酸素濃度を1~10%とするのが好ましい。

【0029】酸素濃度が低下すると、グリーンシートに含まれる有機バインダーが圧電セラミックスに炭素として残留し諸特性に悪影響を与えるため、750℃までの温度では焼結を大気中で行うことが好ましい。より好ましくは、脱バインダーを別工程として焼結前に行うのが望ましい。

【0030】また上記組成物は、Fe₂O₃に換算して0.05~1.0重量%相当のFeを含有させることで機械的品質係数Q_mをさらに高くすることができ高い昇圧比、変換効率を得る。0.05重量%未満ではFe含有の効果が不十分であり、1.0重量%超では焼結性が不足する。

【0031】圧電セラミックス組成物の、(Pb_{x-1}Mo_y) (Zr_{x-1}Ti_{y-1})O₃のxのところを0.51≦x≦0.56の範囲とすることによって、当該圧電セラミックス組成物は横効果の電気機械結合係数や横効果の電気機械結合係数が改善され、ひいては昇圧比、変換効率に優れた積層型圧電トランスを得ることができるのである。

【0032】なお、上記説明においては各組成成分の効果と特徴を端的に記述したが、これらの組成成分は単独でかかる効果や特徴を奏するものではなく、本発明の構成通り範囲とすることで、各成分の相乗効果によって

初めて奏せられるものであることは言うまでもない。かかる知見をもとに発明の実施を行った。

【0033】

【実施例】（実施例1）初めに試料の作成方法について説明する。まず、各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量し、湿式ボールミルで混合した後、これを乾燥し、解砕し、さらに850℃で2時間仮焼して仮焼粉を作成した。この仮焼粉をライカ機で解砕した後ボールミルに投入し、湿式で粉砕した後この原料を乾燥して仮焼原料粉を作成した。

【0034】さらにこの仮焼原料粉にバインダーとしてPVBを、可塑剤としてBPPGをそれぞれ4重量%添加し、エチルアルコールを溶媒として、ボールミルにて24時間混練した。

【0035】混練後脱泡と粘度調整を行い、ドクターブレード法により80ミクロンのグリーンシートを作製した。その後、スクリーン印刷法により $A_g \cdot P_d = 70 \cdot 30$ のペーストを用いてグリーンシート上に内部電極を印刷し、25層を積層、圧着し、所定形状に切断して成形体とし、この成形体をアルミナもしくはマグネシアからなる焼成治具に配列し、これを脱脂後1100℃で2時間焼成した。焼結は焼結雰囲気は精度よく制御可能なバッチ炉にて行い、焼結時の炉内酸素濃度は N_2 で置換することにより適宜調整している。さらに出入口電極を印刷し焼付して、140℃、2kV/mmの分極電界を印加し分極処理を施して25mm×5mm×2mmの*

*積層型圧電トランスとした。

【0036】なお、本発明に係る積層型圧電トランスの圧電セラミックス中の A_g 含有量は焼結体中の A_g の含有量を定量分析して確認することが必要である。本実施例においては上記定量分析の手法としてICP発光分析(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)を採用し、発電部の圧電セラミックスを切り出して分析した。また焼結後の圧電セラミックスの組成についても、同様にして分析を行った。

【0037】また温度60℃、相対湿度90%の恒温槽中に積層型圧電トランスを定格2.5Wで500時間連続稼働する耐湿試験を実施後、DC100Vで積層型圧電トランスの入力側絶縁抵抗を測定し、 A_g のマイグレーションを評価した。なお絶縁抵抗は100MΩ以上が望ましく、これを評価の基準値とした。

【0038】抗折強度は、前記手順で作製し分極処理を施した25mm×5mm×2mmの積層型圧電トランスを試験片とし三点曲げ強度試験により、支点間距離12mm、加重速度0.1mm/minの条件で積層型圧電トランスの積層方向から荷重を加え破断点から算出した。圧電トランスとして高い昇圧比を得るには大きな変位に耐える強度が必要であり、その抗折強度は10kgf/mm²以上が望ましく、これを評価の基準値とした。

【0039】

【表1】

No.	x	y	z	Fe ₂ O ₃ 含有率 (wt%)	炉内 酸素 濃度 (%)	A _g 含有率 (ppm)	T _c (℃)	空孔率 (%)	実効 密度 (g/cm ³)	焼結 温度 (℃)	抗折 強度 (kgf/cm ²)
(1)	1.030	0.05	0.92	0.7	5	25	295	5.2	90	2100	8.9
2	1.005	0.05	0.94	0.7	5	30	305	1.7	92	1950	13.0
3	1.030	0.05	0.92	0.7	5	25	305	1.6	93	1870	13.3
4	1.030	0.05	0.92	0.7	5	48	305	1.4	93	1610	14.1
(5)	1.035	0.05	0.92	0.7	5	80	300	1.1	94	95	14.8
(6)	1.030	0.05	0.92	0.7	0	3	—	—	—	—	—
7	1.030	0.05	0.92	0.7	1	10	305	1.4	94	2150	11.8
8	1.020	0.05	0.92	0.7	5	35	305	1.9	94	1850	12.5
9	1.020	0.05	0.92	0.7	10	49	305	1.6	92	1320	12.8
(10)	1.020	0.05	0.92	0.7	20	120	300	1.0	92	70	16.1
(11)	1.025	0.05	0.92	0.7	30	230	300	0.8	91	10	16.3
12	1.020	0.01	0.92	0.7	5	28	315	1.7	92	2120	14.0
13	1.020	0.09	0.92	0.7	5	52	290	1.6	94	1820	12.7
(14)	1.020	0.11	0.92	0.7	5	38	295	1.3	94	1550	13.6
(15)	1.020	0.05	0.90	0.7	5	33	310	1.8	89	1640	12.6
16	1.020	0.05	0.91	0.7	5	35	295	1.9	94	1780	13.0
17	1.030	0.05	0.98	0.7	5	40	290	1.7	93	2290	14.3
(18)	1.020	0.05	0.97	0.7	5	39	205	1.7	88	1450	13.6
(19)	1.020	0.05	0.92	0.0	5	33	310	0.8	87	1870	16.0
20	1.020	0.05	0.92	0.1	5	37	305	0.8	94	2130	14.7
21	1.030	0.05	0.92	0.3	5	33	305	1.1	93	1630	14.3
22	1.020	0.05	0.92	0.9	5	42	205	2.3	91	1010	11.8
(23)	1.010	0.05	0.92	1.1	5	43	300	0.1	88	970	9.2

【0040】表1において、試料のNo. 2~4、7~9、12、13、16、17、20~22は、本発明に係る積層型圧電セラミック振動子ならわ実施例である。試料のNo. 1、5、6、10、11、14、1

5、18、19および23は、本発明の範囲外ならわ比較例であり、実施例と区別するために試料番号に()を付した。以下、この実施例と比較例とを対比しながら説明する。

【0041】表1中のNo. 1から5の試料は、圧電セラミックス組成物が、 $(\text{Pb}_{x-0.06}\text{Sr}_{0.06}) (\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3$ にFeを Fe_2O_3 に換算して0.7重量%含有する組成で炉内酸素濃度を5%とし焼結した積層型圧電トランスである。 $x=1.005\sim1.030$ ($\text{Pb}\cdot\text{Sr}$ の総原子%が100.5~103.0)であるNo. 2から4の試料では、空孔率は1.4~1.7%と十分な焼結性が得られ、変換効率は92~93%と高い値となり、耐湿試験後の絶縁抵抗が $1510\sim1950\text{M}\Omega$ 、抗折強度が $13.0\sim14.1\text{kgf}/\text{mm}^2$ と、ともに高く良好な特性を示した。一方 $x=1.00$ ($\text{Pb}\cdot\text{Sr}$ の総原子%が100.0)のNo. 1の試料では空孔率が3.2%と十分な焼結性が得られず、機械的強度が劣化した。また $x=1.035$ ($\text{Pb}\cdot\text{Sr}$ の総原子%が103.5)のNo. 5の試料では、Agの含有量が 80ppm であって耐湿試験後の絶縁抵抗が著しく劣化した。

【0042】表1中のNo. 6から11の試料は、圧電セラミックス組成物が、 $(\text{Pb}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}) (\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3$ にFeを Fe_2O_3 に換算して0.7重量%含有する組成で炉内酸素濃度を0~8.0%とし焼結した積層型圧電トランスである。焼結時の炉内酸素濃度が1~10%であるNo. 7から9の試料は、空孔率が1.6~2.4%と十分な焼結性が得られ、その他の諸特性も高く良好な特性を示した。一方炉内酸素濃度が0% (N_2 で全置換)であるNo. 6の試料は、デラミネーションが発生し評価することが出来なかった。また炉内酸素濃度が2.0、8.0%であるNo. 10、11の試料は、耐湿試験後の絶縁抵抗が著しく劣化した。また圧電セラミックス中のAgの含有量は炉内酸素濃度が0~8.0%と増すにつれ $3\sim330\text{ppm}$ と増加した。

【0043】表1中のNo. 12から14の試料は、圧電セラミックス組成物が、 $(\text{Pb}_{1.00-y}\text{Sr}_y) (\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3$ にFeを Fe_2O_3 に換算して0.7重量%含有する組成で炉内酸素濃度を5%とし焼結した積層型圧電トランスである。Pbの一部を置換したSrの置換量が1.0および9.0原子%、すなわち $y=0.01$ および0.09のNo. 12、13の試料では、ともに良好な変換効率が得られ、その他の諸特性も高く良好な特性を示した。またキュリー温度 (T_c) はそれぞれ 345 、 260°C で、置換量の増加とともに低温側へシフトしていることがわかる。

【0044】 $y=0.11$ (Sr の置換量が11.0原子%)であるNo. 14の試料では、キュリー温度 (T_c) が 235°C まで下がり、積層型圧電トランスとしての高温での信頼性に問題を生じ実用的でない。一方、 $y<0.01$ (Sr の置換量が1.0原子%未満)の範囲では傾向を見る限り、変換効率が不充分となる。

【0045】表1中のNo. 15から18の試料は、圧

電セラミックス組成物が、 $(\text{Pb}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}) (\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3$ にFeを Fe_2O_3 に換算して0.7重量%含有する組成で炉内酸素濃度を5%とし焼結した積層型圧電トランスである。 $x=0.51\sim0.56$ (Zr が51~56原子%)であるNo. 16、17の試料では、変換効率は高く、その他の諸特性も良好な特性を示した。一方、 $x=0.50$ (Zr が50原子%)であるNo. 15の試料及び、 $x=0.57$ (Zr が57原子%)であるNo. 18の試料では変換効率が89、88%と劣化し圧電トランスとして特性が不十分である。

【0046】表1中のNo. 19から23の試料は、表1中のNo. 15から18の試料は、圧電セラミックス組成物が、 $(\text{Pb}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}) (\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3$ にFeを Fe_2O_3 に換算して0~1.1重量%含有する組成で炉内酸素濃度を5%とし焼結した積層型圧電トランスである。 Fe_2O_3 添加量が0.1~0.9重量%であるNo. 20~22の試料では良好な変換効率が得られ、その他の諸特性も高く良好な特性を示した。一方、 Fe_2O_3 を添加しないNo. 19の試料は変換効率が劣化し、 Fe_2O_3 添加量が1.1wt%のNo. 23の試料は、空孔率が3.1%と大きくなり十分な焼結性が得られず、抗折強度も劣化した。

【0047】またこれらの試料を分析した結果、圧電セラミックス中のAgは結晶界上にPb等とともに濃化し析出していた。その状態は、Ag、AgO、Ag・Pb合金であった。

【0048】(実施例2) 実施例1におけるSrのところを、Srの全量を100原子%としたときの比率で、全量Baに置換した試料、全量Caに置換した試料、Sr40原子%Ba60原子%に置換した試料、Sr40原子%Ca60原子%に置換した試料、Ba50原子%Ca50原子%に置換した試料、およびSr50原子%Ba30原子%Ca20原子%に置換した試料をそれぞれ作成した。

【0049】実施例1の場合と同様の方法と手順で評価確認したところ、いずれの試料においても、実施例1の場合と同様の結果と効果を得た。

【0050】なお、これら実施例においてローゼン型の積層型圧電トランスについて記載したのが、本発明は特にこれに限定されるものではなく、積層技術によってなる他の積層型圧電セラミックス振動子においても本発明の効果が変わらないことは言うまでもない。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、焼結温度が 1100°C 前後以下であり、圧電特性が優れた圧電セラミックス振動子とその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

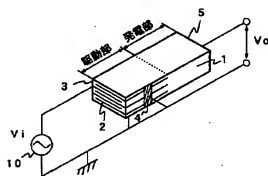
【図1】積層型圧電トランスの構造を模式的に示した斜視図である。

11

【図2】ローゼン型圧電トランスの構造を模式的に示した斜視図である。

【符号の説明】

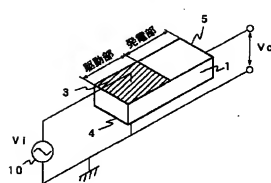
【図1】



12

1 圧電セラミックス、2 内部電極、3、4 入力電極、5 出力電極

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 定村 茂

鳥取県鳥取市南栄町33番地12号日立金属株式会社鳥取工場内